

Rec'd PCT/PTO 18 APR 2005

Methods of providing a fragrance to a composition and methods of enhancing fragrances using cyclooctadiene hydroformylation products**Patent number:** DE19814913**Also published as:****Publication date:** 1999-10-07

WO9951713 (A1)

Inventor: MARKERT THOMAS [DE]; PORRMANN VOLKER [DE];
TEN PIERIK THEO [NL]

EP1076682 (A1)

Applicant: HENKEL KGAA [DE]

US6555517 (B1)

Classification:**- international:** A61K7/46; C07C47/43; C07C45/50; A61K7/00**- european:** C07C45/50; C11B9/00D6**Application number:** DE19981014913 19980403**Priority number(s):** DE19981014913 19980403**Abstract of DE19814913**

The invention relates to the use of aldehydes as odorous materials, which can be produced through partial or total hydroformylation of cyclo-octadienes, from which cyclo-octanaldehyde is excluded. The inventive compounds exhibit interesting scents, among which potato scent is dominant. They are also characterised by a good persistence of said scent and a good diffusion capability. In addition, they exhibit a scent enhancer capability.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



⑯ Aktenzeichen: 198 14 913.1

⑯ Anmeldetag: 3. 4. 98

⑯ Offenlegungstag: 7. 10. 99

⑯ Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:

Markert, Thomas, Dr., 40789 Monheim, DE;
Porrmann, Volker, 40723 Hilden, DE; ten Pierik,
Theo, Le Venlo, NL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verwendung von Aldehyden als Riechstoffe

⑯ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe. Die Verbindungen weisen interessante Duftnoten auf, wobei insbesondere die Kartoffel-Note dominiert. Darüber hinaus zeichnen sich diese Verbindungen durch gute Haftfestigkeit und Strahlkraft aus. Sie wirken darüber hinaus als Duft-Booster.

Beschreibung

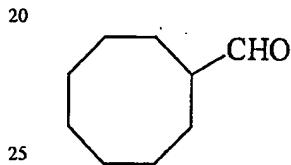
Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe.

Stand der Technik

10 Die Hydroformylierung cyclischer Diene ist literaturbekannt. So beschreibt beispielsweise A. Spencer in Journal of Organometallic Chemistry 1997, 124, Seiten 85–91 die Hydroformylierung von unter anderem 1,3- und 1,5-Cyclooctadien in Gegenwart spezieller Rhodiumkatalysatoren. Aus JP 58/21638 ist ein Herstellungsverfahren für Dialdehyde bekannt, bei dem nicht-konjugierte Diolefine in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel in Gegenwart eines Rhodium-Katalysators mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt werden.

15 Über die geruchlichen Eigenschaften von Aldehyden bzw. Dialdehyden, die durch Hydroformylierung von Cyclooctadienen zugänglich sind, ist mit Ausnahme von Cyclooctanaldehyd im Stand der Technik nichts offenbart. Lediglich Cyclooctanaldehyd (2a), der gemäß US 3 985 769 als Rohstoff für die Herstellung davon abgeleiteter Acetale mit Duft-eigenschaften beschrieben wird, ist hinsichtlich seiner geruchlichen Eigenschaften, die als "intensiv grün" beschrieben werden, bekannt.



(2a)

Viele natürliche Riechstoffe stehen gemessen am Bedarf in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Es ist daher klar, daß die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat, um die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe zu ergänzen und die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen sowie den ständig steigenden Bedarf an geruchsverbessernden für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Darüberhinaus besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibender Qualität herstellen lassen und erwünschte olfaktorische Eigenschaften haben, das heißt angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sind, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Es besteht daher Bedarf an Verbindungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft haben.

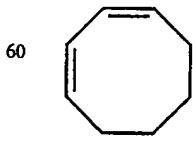
40 Beschreibung der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Aldehyde, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, über bemerkenswerte Geruchseigenschaften verfügen. Über ihre spezielle Geruchscharakteristik hinaus, die durch eine große Bandbreite mit komplexen Schattierungen gekennzeichnet ist, zeichnen sich die Verbindungen durch gute Haftfestigkeit und Strahlkraft aus. Darüber hinaus eignen sie sich in ausgezeichneter Weise als Duft-Booster. Unter einem Duft-Booster ist dabei eine Substanz zu verstehen, die in der Lage ist, die geruchlichen Eindrücke der Komponenten eines Mehrstoff-Systems, d. h. einer Mischung zweier oder mehrerer Riechstoffe, nachhaltig zu intensivieren.

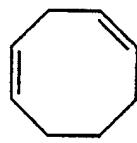
Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Duft-Booster. Hinsichtlich dieser Verwendung ist 4-Cyclooctenaldehyd besonders bevorzugt.

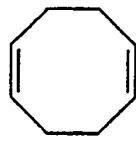
Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Aldehyde geschieht vorteilhaft durch Hydroformylierung von 55 Cyclooctadienen. Dabei kommen alle Cyclooctadiene in Frage, deren olefinische Doppelbindungen nicht unmittelbar benachbart sind. Als Ausgangsstoffe eignen sich demnach 1,3-Cyclooctadien (1a), 1,4-Cyclooctadien (1b) und 1,5-Cyclooctadien (1c).



(1a)



(1b)



(1c)

Bei der Hydroformylierung handelt es sich um eine dem Fachmann bekannte Reaktion, die bereits 1938 durch von Roelen entdeckt wurde. Dabei werden Alkene mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Aldehyde überführt. Die Reak-

tion ist auch als Oxo-Synthese bekannt. Da wie oben gesagt, im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Ausgangsstoffe Cyclooctadiene eingesetzt werden, kann die Hydroformylierung partiell oder vollständig durchgeführt werden. Bei der partiellen Hydroformylierung bleibt eine olefinische Doppelbindung erhalten, während nur die andere hydroformuliert wird, bei der vollständigen Hydroformylierung werden zwei CHO Gruppen in das Molekül eingeführt.

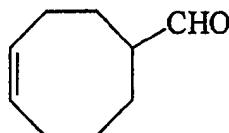
Das Geruchsprofil der erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte ist originell und neuartig. In Parfüm-Kompositionen verstärken sie die Harmonie und Ausstrahlung sowie auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird.

Daß die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte interessante parfümistische Noten aufweisen, war nicht vorhersehbar und ist eine Bestätigung für die allgemeine Erfahrung, daß die olfaktorischen Eigenschaften bekannter Riechstoffe keinen zwingenden Rückschluß auf die Eigenschaften strukturverwandter Verbindungen – im vorliegenden Fall etwa Cyclooctanaldehyd (2a) – oder deren Mischungen untereinander zulassen, weil weder der Mechanismus der Duftwahrnehmung noch der Einfluß der chemischen Struktur auf die Duftwahrnehmung hinreichend erforscht sind, somit also normalerweise nicht vorhergesehen werden kann, ob ein geänderter Aufbau oder spezielle Mischungsverhältnisse bekannter Riechstoffe überhaupt zur Änderung der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderung positiv oder negativ zu beurteilen ist.

Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte eignen sich aufgrund ihrer Geruchsprofile insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre außerordentliche Geruchsstärke, die ganz allgemein zur Veredlung von Kompositionen beiträgt.

Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte die Geruchsnöte einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrunden und harmonisieren, ohne jedoch in unangenehmer Weise zu dominieren.

In ganz besonderer Weise eignet sich 4-Cyclooctenaldehyd (2b), der in unverdünnter Form fast unangenehm stark duftet und dessen Geruch an frisch geerntete Kartoffeln erinnert, für die erfindungsgemäße Verwendung als Riechstoff und/oder Duft-Booster. Dementsprechend ist der Einsatz von 4-Cyclooctenaldehyd beispielsweise in Raumbedufern besonders vorteilhaft. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß 4-Cyclooctenaldehyd mit besonderen Vorteilen in Reinigungsmitteln zur Verstärkung von Zitrusdüften eingesetzt werden kann. Hierzu sei beispielhaft auf die untenstehende Zitronenkomposition verwiesen.



(2b)

4-Cyclooctenaldehyd (2b), dessen chemische Bezeichnung auch mit 5-Formyl-1-Cycloocten wiedergegeben werden kann, fällt im Zuge seiner Synthese durch Hydroformylierung von 1,5-Cyclooctadien in der Regel in Form eines (E,Z)-Gemisches an, d. h. die C=C-Doppelbindung kann sowohl E- als auch Z-konfiguriert sein, wobei in aller Regel ein Gemisch vorliegen wird, in dem die Z-Konfiguration überwiegt. Es kann jedoch auch gewünscht sein, die E- bzw. Z-konfigurierte Form in Reinsubstanz einzusetzen.

Die einsetzbaren Anteile der erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte in Riechstoffkompositionen bewegen sich von 0,001 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung. Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte sowie Kompositionen dieser Art können sowohl zur Parfümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Aerosole, Zahnpasten, Mundwässer, Deodorantien als auch in der Extrai-parfümerie verwendet werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte sowie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler, Textilbehandlungsmittel oder Tabak. Zur Parfümierung dieser verschiedener Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Produkt, zudosiert. Diese Werte sollen jedoch keine Grenzwerte darstellen, da der erfahrene Parfümeur auch mit geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

Die vorliegenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung erläutern und sind nicht einschränkend aufzufassen.

Beispiele

1. Herstellung von 4-Cyclooctenaldehyd

2 mol (216,36 g) 1,5-Cyclooctadien (Isomerengemisch; Hersteller: Fa. Acros; gaschromatographisch bestimmte Reinheit: 99%) wurden mit 1,7 mmol (1,175 g) eines Rhodium-Katalysators der Formel $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ und 19 mmol (5 g) Triphenylphosphin zusammen in einem Autoklaven vorgelegt und ohne Lösungsmittel unter starker Durchmischung mit einer 1 : 1 Mischung Wasserstoff/Kohlenmonoxid bei einem Druck von 60 kg/cm² bei 100°C für 5 Stunden zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktorinhalt filtriert und über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Die Fraktionierung in Edukt, Monoaldehyd (4-Cyclooctenaldehyd) und Dialdehyd erfolgte an einer Drehbandkolonne. Es wurden 110 g 4-Cyclooctenaldehyd erhalten (Siedepunkt: 35°C/0,06 mbar), daneben 12 g Cyclooctan-1,5-dialdehyd (Siedepunkt: 101°C/0,06 mbar).

2. Anwendungsbeispiele

2.1. Zitronenkomposition

Position	Gewichtsteile	Einsatzstoff
1	45	Citral AR
2	80	Geranonitril
10	3	Citronellal
14	15	Orangenöl, dest. weiß
15	300	Orangenöl, süß
16	5	Aldehyd C 08
17	10	Aldehyd C 10
18	70	Terpineol
20	9	Phenylethylalkohol
21	10	Geranylacetat
22	11	Dihydroisojasmonat
23	12	Hexylzimtaldehyd, alpha
24	13	Dipropylenglykol (DPG)
25	14	Peranat*
26	15	Aldehyd 11-11*
27	16	Herbavert*
28	17	Melusat*
29	18	Cyclohexylsalicylat*
30	19	4-Cyclooctenaldehyd 1% in DPG
		1000

40 Bei den mit * gekennzeichneten Produkten handelt es sich um Handelsprodukte der Firma Henkel KGaA (Düsseldorf).

45 Es wurden zwei Varianten der Komposition untersucht:

Gewichtsteile x Gewichtsteile y

Variante 1	3	5
Variante 2	2	0

50 Variante 1 zeichnete sich gegenüber Variante 2 dadurch aus, daß das Zitronenaroma natürlicher, abgerundeter, harmonischer, mit höherer Geruchsintensität und sauberer empfunden wurde. Variante 2 dagegen erschien unsauber, bitter und erinnerte mehr an den Geruch von Zitronenkernen.

55

60

65

2.2. Himbeeraroma-Komposition

Position	Gewichtsteile	Einsatzstoff	
1	10	Methylnaphthylketon, krist.	5
2	1	Hexenylacetat	
3	1	Allylheptanoat	
4	2	Amylbutyrat	10
5	9	Aldehyd C 16 sog.	
6	2	Frambinonmethylether	
7	80	Oxyphenylon	15
8	2	Anisylacetat	
9	10	Styrolylacetat	
10	10	Citronellol, rein	
11	1	DMBCA (Dimethylbenzylcarbinylacetat)	20
12	0.5	Floraline Jasmin 73	
13	30	Benzylacetat	
14	10	Dihydroisojasmonat	25
15	2	Isoraldein 70	
16	5	Jonon rein 100	
17	30	Vanillin	30
18	2	Maltol	
19	5	Methylcinnamat	
20	0.5	Jasmacyclat*	35
21	1	Herbavert*	
22	5	Floramat*	
23	30	Cyclohexylsalicylat*	40
24	x	Dipropylenglykol (DPG)	
25	y	4-Cyclooctenaldehyd 1% in DPG	
	1000		45

Bei den mit * gekennzeichneten Handelsprodukten handelt es sich um Riechstoffe der Firma Henkel.

Es wurden zwei Varianten der Komposition untersucht:

	Gewichtsteile x	Gewichtsteile y	
Variante 3	749	751	55
Variante 4	2	0	

Variante 3 zeigte gegenüber Variante 4 ein natürlicheres, frischeres und fruchtigeres Himbeeraroma. Seine starke und frische Grün-Note war auch noch nach 24 Stunden am Riechstreifen unvermindert stark zu riechen. Außerdem breitete sich der Duft sehr intensiv und schnell im Raum aus. Variante 4 dagegen wirkte untypisch, blaß und flach, zeigte keinen Raumeffekt und war nach 24 Stunden nur noch als Himbeerketon-Vanillin-Note wahrzunehmen.

Patentansprüche

1. Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe.
2. Verwendung von 4-Cyclooctenaldehyd als Riechstoff.
3. Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Formulierung von Cycloocta-

dienen, als Duft-Booster.

4. Verwendung von 4-Cyclooctenaldehyd als Duft-Booster.

5. Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

6. Verwendung von 4-Cyclooctenaldehyd in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65